⑲日本国特許庁(JP)　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)　昭63－4415

⑤1Int.Cl.⁴　識別記号　庁内整理番号　⑬公開　昭和63年(1988)1月9日
G 11 B　5/704　7350－5D

審査請求　未請求　発明の数 1　(全5頁)

⑤4発明の名称　磁気記録媒体

⑵1特　願　昭61－147752
⑵2出　願　昭61(1986)6月24日

⑦2発明者　高平　義之　大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号　日立マクセル株式会社内
⑦2発明者　松浦　武志　大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号　日立マクセル株式会社内
⑦2発明者　河村　浩隆　大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号　日立マクセル株式会社内
⑦1出願人　日立マクセル株式会社　大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
⑦4代理人　弁理士　高岡　一春

明　細　書

1．発明の名称

磁気記録媒体

2．特許請求の範囲

1．基体上に、下塗層および磁性層のいずれかまたは両方を、少なくとも1層以上介在させて磁性層を積層形成した磁気記録媒体において、各層の間に、活性水素含有基もしくは水酸基を含有する熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂と、少なくとも2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とからなる中間層を設けることを特徴とする磁気記録媒体

2．中間層の厚さを0.1～2μmの範囲内にした特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体

3．発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、基体上に少なくとも1層以上の下塗層、磁性層等を介して磁性層を積層形成した多層構造の磁気記録媒体に関し、さらに詳しくは最上層の磁性層の表面平滑性が良好で電磁変換特性に優れた前記の磁気記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

一般に、ポリエステルフイルムなどの基体上に磁性層を形成した磁気記録媒体において、基体と磁性層との間にカーボンブラックなどを含む下塗層を設け、光遮蔽性や導電性を良好にして出力を向上させたり、また下層に保磁力の低い磁性粉末を含む保磁力の低い磁性層を設け、上層に保磁力の高い磁性層を積層して、低周波および高周波帯域における感度や周波数特性を向上させることが行われている。(特開昭60－20316号、特開昭55－87308号)

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところが、基体と最上層の磁性層との間に、カーボンブラックなどを含む下塗層を設けたり、あるいは保磁力の低い磁性粉末を含む保磁力の低い下層の磁性層を設けたりして得られる従来の磁気記録媒体は、下塗層および下層の磁性層中にカーボンブラックや磁性粉末などの固形粉末を分散させているため、表面平滑性を充分に向上させるこ

3/9/06, EAST Version: 2.0.3.0

とができず、この下塗層および下層の磁性層の表面性が、その上に積層して形成される磁性層の表面に影響を及ぼし、上層の磁性層の表面平滑性を低下させて、電磁変換特性の劣化を招くという問題があり、下塗層、磁性層等を3層以上積層する場合も全く同様の問題が生じる。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明はかかる現状に鑑み鋭意研究を重ねた結果なされたもので、基体上に、少なくとも1層以上の下塗層、磁性層等を介して磁性層を積層形成する際、各層の間に、活性水素含有基もしくは水酸基を含有する熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂と、少なくとも2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とからなる中間層を設けることによって、この中間層で下塗層や下層となる磁性層の表面性が上層の磁性層の表面に影響するのを効果的に抑制し、これらの下塗層および下層の磁性層等を介して積層形成される最上層の磁性層の表面平滑性を充分に向上させて、電磁変換特性を充分に向上させたものである。

この発明において中間層に使用される活性水素もしくは水酸基を含有する熱可塑性樹脂としては、軟化温度が150℃以下、平均分子量が10000～200000、重合度が約200～2000程度のものが好ましく使用され、熱硬化性樹脂としては、一般に公知のものが好ましく使用される。またこれらの熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の中でも、熱分解するまでの間に軟化または溶融しないものがより好ましく使用される。この種の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂は、皮膜性に優れ、分子中に活性水素もしくは水酸基を有しているため、イソシアネート化合物と併用されると、優れた皮膜性が発揮されて、下層となる下塗層および磁性層等の上に表面平滑性に優れた中間層が形成されるとともに、これらの活性水素もしくは水酸基がイソシアネート化合物中のイソシアネート基と反応して架橋結合し、中間層の塗膜強度が充分に強化される。しかして、下層となる下塗層および磁性層等の表面性が上層の磁性層の表面に影響を及ぼすこともなく、最上層に形成される磁性層の表面平滑性が充分に向上されて電磁変換特性が向上され、耐溶剤溶解性も向上される。

このような熱可塑性樹脂としては、たとえば、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル－アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル－アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル－塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル－スチレン共重合体、メタクリル酸エステル－アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル－塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル－スチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ポリフッ化ビニル、塩化ビニリデン－アクリロニトリル共重合体、ブタジエン－アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、スチレン－ブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、クロロビニルエーテル－アクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系樹脂、およびセルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等のセルロース誘導体などが好適なものとして使用される。

また熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキット樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、アクリル系反応樹脂、高分子量ポリエステル樹脂、ポリアミン樹脂等が好適なものとして使用される。

また、この発明において中間層に併用される少なくとも2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4、4'－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、および通常1モルのトリオールと3モルのジイソシアネートを反応させて得られる三官能性低分子量イソシアネート化合物などが好適なものとして使用され、この他、遊離のイソシアネート基を両末端に有する直鎖状の低分子量ウレタン樹脂であるウレタンプレポリマーも好適に使用される。

3/9/06, EAST Version: 2.0.3.0

これらのイソシアネート化合物は、その中に含まれる二官能あるいは三官能のイソシアネート基が、前記の熱可塑性樹脂もしくは熱硬化性樹脂中に含まれる活性水素含有基もしくは水酸基と反応して3次元に架橋結合するため、中間層の塗膜強度が強化されて耐溶剤溶解性が向上する。

このような少なくとも2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物の使用量は、中間層の固形成分全量に対して10～40重量%の範囲内にするのが好ましく、10重量%より少なくては架橋密度が低くなり中間層の耐溶剤性が充分に改善されない。また40重量%より多くすると中間層塗膜が脆くなって剥離し易くなる。

このような、活性水素含有基もしくは水酸基を含有する熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂と、少なくとも2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とからなる中間層は、常法に準じて形成され、たとえば、これらに必要に応じて他の樹脂等を加え、これらを有機溶剤に溶解して中間層用塗料を調製した後、これを基体上にあらかじめ形成された下塗層あるいは磁性層上に塗布し、乾燥して形成される。このようにして形成される中間層の厚さは乾燥後の厚さにして、0.1～2μmであることが好ましく、0.1μmより薄いと所期の効果が得られず、2μmより厚くするとスペーシングロスなどの問題が生じる。

このようにして中間層を形成する際、使用される有機溶剤としては、特に限定されず、たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが、単独でまたは二種以上混合して使用される。

また中間層用塗料は、粘度を100cp以下にすると、優れた皮膜性が充分に発揮されて表面平滑性に優れた中間層が良好に形成され、下層となる下塗層および磁性層等の表面性が上層の磁性層の表面にまで影響を及ぼすこともなく、この中間層を介在させて形成される最上層の磁性層の表面平滑性が充分に向上されるため、100cp以下にするのが好ましい。

この発明において基体上に設けられる下塗層は、カーボンブラックなどの非磁性粉末を、結合剤成分および有機溶剤等とともに混合分散して下塗層用塗料を調製し、この下塗層用塗料をポリエステルフイルムなどの基体上に、塗布、乾燥して形成される。

また、磁性層を2層以上積層する場合の下層の磁性層は、磁性粉末を、結合剤成分および有機溶剤等とともに混合分散して磁性塗料を調製し、この磁性塗料をポリエステルフイルムなどの基体上に、塗布、乾燥して形成される。

このようにして、下塗層もしくは磁性粉末を含む磁性層を形成し、その上に前記中間層を形成した後、この中間層上に設けられる磁性層は、磁性粉末を、結合剤成分および有機溶剤等とともに混合分散して磁性塗料を調製し、この磁性塗料を中間層上に、塗布、乾燥するか、あるいは強磁性材を真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、メッキ等の方法で中間層上に被着して形成される。

このように磁性塗料を塗布、乾燥して磁性層を形成する際、使用される磁性粉末としては、γ-Fe_2O_3粉末、Fe_3O_4粉末、Co含有γ-Fe_2O_3粉末、Co含有Fe_3O_4粉末、CrO_2粉末、Fe粉末、Co粉末、Ni粉末、Co-Cr合金粉末、Fe-Co合金粉末、バリウムフェライト粉末等、通常磁気記録媒体を製造するとき使用される磁性粉末がいずれも使用される。

また、真空蒸着法、スパッタリング、イオンプレーティング等の方法で強磁性金属薄膜層を形成する際、使用される強磁性材としてはFe、Co、Ni、その他の強磁性金属、或いはFe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Si、Fe-Rh、Co-P、Co-B、Co-Si、Co-V、Co-Y、Co-La、Co-Ce、Co-Pr、Co-Sm、Co-Pt、Co-Mn、Fe-Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Ni-

3/9/06, EAST Version: 2.0.3.0

B、Co－Ni－Ag、Co－Ni－Na、Co－Ni－Ce、Co－Ni－Zn、Co－Ni－Cu、Co－Ni－W、Co－Ni－Re、Co－Sm－Cu等の強磁性合金が使用される。

〔実施例〕

次に、この発明の実施例について説明する。

実施例1

カーボンブラック	65	重量部
硝化綿	18	〃
ポリウレタン樹脂	12	〃
三官能性低分子量イソシアネート化合物	5	〃
シクロヘキサノン	120	〃
トルエン	120	〃

この組成物をボールミルで72時間混合分散して下塗層用塗料を調製し、この下塗層用塗料を表面平滑性の良い13μm厚のポリエステルフイルム上に、乾燥厚が1.0μmとなるように塗布、乾燥して、下塗層を形成した。

次いで、下記の中間層用塗料組成物を高速撹拌機で0.5時間混合分散して中間層用塗料を調製し、この中間層用塗料を前記下塗層を形成したポリエステルフイルムの下塗層上に、乾燥厚が0.3μmとなるように塗布、乾燥して、中間層を形成した。

中間層用塗料組成物

CA310（モートンケミカル社製、ポリウレタン樹脂）	90	重量部
三官能性低分子量イソシアネート化合物	4	〃
シクロヘキサノン	50	〃
トルエン	50	〃

一方、下記の磁性塗料組成物をボールミルで48時間混合分散し、さらに三官能性低分子量イソシアネートを3重量部加えて1時間高速撹拌機で混合した後、これを公称1μmのフィルターを通過させて磁性塗料を調製した。この磁性塗料を前記の下塗層および中間層を形成したポリエステルフイルムの中間層上に乾燥厚が4μmとなるように塗布し、次いで、直流磁場中で配向処理し、100℃の熱風を送って乾燥した後、カレンダー処理を施した。しかる後、1／2インチ巾にスリットしてビデオテープをつくった。

磁性塗料組成物

Co含有γ－Fe_2O_3（平均粒子径 0.3μm）	100	重量部
粒状α－Fe_2O_3	2	〃
α－Al_2O_3	3	〃
ステアリン酸亜鉛	0.5	〃
硝化綿	8	〃
ポリウレタン樹脂	7	〃
ステアリン酸n－ブチル	1	〃
ミリスチン酸	3	〃
シクロヘキサノン	125	〃
トルエン	125	〃

実施例2

実施例1において、下塗層を省き、その代わりに下記組成の磁性塗料組成物をボールミルで48時間混合分散して磁性塗料を調製し、この磁性塗料を乾燥厚が3μm程度となるように塗布し、配向処理して乾燥した後、さらにカレンダー処理して下層の磁性層を形成した。この下層の磁性層上に実施例1と同様にして中間層を形成し、さらに実施例1で調製した磁性塗料を乾燥厚が2μmとなるように塗布し、実施例1と同様にして上層の磁性層を形成して、中間層を介して磁性層を2重層したビデオテープをつくった。

磁性塗料組成物

Co含有γ－Fe_2O_3（平均粒子径 0.3μm）	100	重量部
カーボンブラック	5	〃
硝化綿	8	〃
ポリウレタン樹脂	7	〃
三官能性低分子量イソシアネート化合物	3	〃
シクロヘキサノン	125	〃
トルエン	125	〃

比較例1

実施例1において、中間層の形成を省いた以外は、実施例1と同様にしてビデオテープをつくっ

3/9/06, EAST Version: 2.0.3.0

た。

比較例2

実施例2において、中間層の形成を省いた以外は、実施例2と同様にしてビデオテープをつくった。

各実施例および比較例で得られたビデオテープについて、下記に示す方法で、磁性層の表面粗さ、ビデオS／NおよびC／Nを測定した。

＜表面粗さ＞

触針式表面粗度計を用い、各ビデオテープの磁性層の中心線平均粗さ（Ra）を測定した。

＜ビデオS／N＞

VHS方式のVTRを用いて、各ビデオテープに50%ホワイトのビデオ信号を記録再生し、カラービデオノイズ測定器によりその再生信号のノイズを測定して、S／Nを算出し、基準テープとの相対値で示した。

＜C／N＞

単一周波数の信号を各ビデオテープに記録再生し、その時の再生信号をスペクトラムアナライザーで解析し、再生信号とノイズとの比をdBで表し、基準テープとの相対値で示した。

下記第1表はその結果である。

第1表

	表面粗さ（μm）	ビデオS／N（dB）	C／N（dB）
実施例1	0.006	+3.4	+1.0
〃 2	0.006	+3.6	+1.2
比較例1	0.030	+0.8	−1.4
〃 2	0.010	+1.2	−0.3

上記第1表から明らかなようにこの発明で得られたビデオテープ（実施例1および2）は、中間層を設けない従来の磁気テープ（比較例1および2）に比べ、表面粗さが小さくて、ビデオS／NおよびC／Nが高く、このことからこの発明によって得られる磁気記録媒体は、最上層の磁性層の表面平滑性が良好で電磁変換特性に優れていることがわかる。

特許出願人　日立マクセル株式会社
代理人　高岡一幸

3/9/06, EAST Version: 2.0.3.0